

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
6 octobre 2005 (06.10.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/093406 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
G01N 30/42

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/000652

(22) Date de dépôt international : 17 mars 2005 (17.03.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0402978 23 mars 2004 (23.03.2004) FR

(71) **Déposants** (pour tous les États désignés sauf US) : **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE** [FR/FR]; 1 et 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison (FR). **UNIVERSITE DE NANTES** [FR/FR]; 1 quai de Tourville, BP 13522, F-44035 Nantes Cedex (FR).

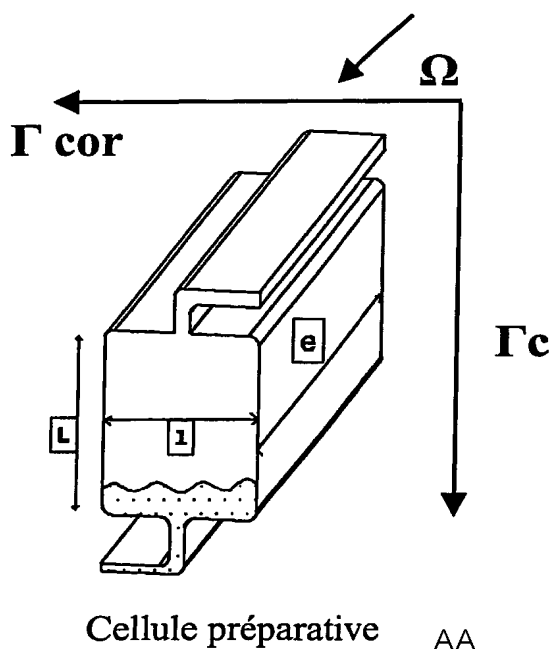
(72) **Inventeurs; et**

(75) **Inventeurs/Déposants** (pour US seulement) : **FOUCAULT, Alain** [FR/FR]; 28 avenue du Général de Gaulle, F-44600 Saint-Nazaire (FR). **LEGRAND, Jack** [FR/FR]; 35 rue Lerioux, F-44600 Saint-Nazaire (FR). **MARCHAL, Luc** [FR/FR]; 7 place du Jeu de Paume, F-60190 Gournay sur Aronde (FR). **DURAND, Daniel** [FR/FR]; 18 rue Michelet, F-92500 Rueil-Malmaison (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) **Title:** METHOD FOR OPTIMALLY SIZING CELLS OF A CENTRIFUGAL PARTITION CHROMATOGRAPHY DEVICE

(54) **Titre :** METHODE POUR UN DIMENSIONNEMENT OPTIMAL DES CELLULES D'APPAREILS DE CHROMATOGRAPHIE DE PARTITION CENTRIFUGE



AA PREPARATIVE CELL

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for sizing the cells of a liquid-liquid centrifugal chromatography column (CPC column) consisting of stacked discs on which the series-connected cells are engraved by small channels. The stack rotation produces a high centrifugal acceleration field which makes it possible to maintain a liquid phase in an immobile, called stationary, state while a mobile phase flows along the CPC column. The cells are embodied in three-dimensional form in such a way that two dimensions (L, l) thereof are oriented in a plane substantially normal to the disc axis of rotation (Ω) and the third dimension (e) is oriented in a direction substantially parallel to said axis of rotation and is selected such that it is at least equal to one of two dimensions (L, l), thereby obtaining a higher efficiency. In order to scale devices, the cell sizes are modified ensuring that in any case said third dimension (e) is privileged in such a way that it is as large as possible. Said invention can be used for designing analytic or preparative chromatography devices.

(57) **Abrégé :** Méthode pour dimensionner les cellules d'une « colonne » de chromatographie liquide-liquide centrifuge (colonne CPC) constituée de disques empilés, sur lesquels sont gravés les cellules reliées en cascade (en série) par des petits canaux. La rotation de la pile crée un champ d'accélération centrifuge important qui permet de maintenir immobile une phase liquide, dite stationnaire, tandis qu'une phase mobile circule le long de la colonne CPC. Les cellules sont tridimensionnelles avec deux dimensions (L, l) des cellules étant orientées dans un plan sensiblement normal à l'axe de rotation (Ω) du disque et une troisième dimension (e) qui est dirigée selon une direction sensiblement parallèle à l'axe

[Suite sur la page suivante]

WO 2005/093406 A1



(74) **Représentant commun :** INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE; 1 et 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH,

GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

de rotation, et que l'on choisit de façon qu'elle soit au moins égale à l'une des deux autres dimensions (L, 1), ce qui procure une meilleure efficacité. Quand on doit changer l'échelle des appareils, on modifie la taille des cellules en veillant dans tous les cas à privilégier cette troisième dimension (e) qui doit être la plus grande possible. - Applications à la conception d'appareils de chromatographie analytique ou préparative.

5

METHODE POUR UN DIMENSIONNEMENT OPTIMAL DES CELLULES D'APPAREILS DE CHROMATOGRAPHIE DE PARTITION CENTRIFUGE

10 La présente invention concerne une méthode de dimensionnement des cellules d'appareils de chromatographie liquide-liquide centrifuge.

Dans ce type d'appareil constitué par l'interconnexion en série d'une ou plusieurs chaîne(s) de cellules, s'effectue la séparation des constituants d'une charge en solution liquide constituée d'au moins deux constituants de coefficients de partage différents tels
15 qu'ils sont entraînés à des vitesses inégales par la phase mobile qui peut être l'une ou l'autre des phases liquides.

ETAT DE LA TECHNIQUE

Une technique connue de séparation de constituants A et B en solution dans un mélange liquide consiste à l'injecter dans une "colonne chromatographique" soumise à une
20 force centrifuge, qui est conçue pour que l'une des phases liquides puisse être percolée dans l'autre phase liquide et réciproquement (chromatographie dite CCC ou CPC).

Dans la pratique, comme le montrent notamment les brevets FR 2.791.578, US 4.551.251 US 4 877 523 ou US 4.857.187, ce type de système comprend un ou plusieurs empilements de disques entraînés en rotation. Chacun d'eux comporte (Fig.4)
25 dans son épaisseur et sur toute sa périphérie une succession de cellules CE disposées suivant une direction radiale ou oblique et mises en série par un ensemble des circuits de fines canalisations tortueuses B aux extrémités de chaque cellule. Les circuits de tous les disques communiquent les uns avec les autres. Les cellules CE et leurs circuits de

communication B sont remplis d'une phase liquide stationnaire maintenue en place par la force centrifuge et une autre phase liquide mobile qui percole la phase stationnaire.

La rotation de l'empilement crée un champ d'accélération centrifuge important qui permet de maintenir la phase liquide dite stationnaire fixe tandis que la phase mobile
5 circule dans le mode dit ascendant (Fig.1A) si elle est plus légère que la phase stationnaire, et en mode descendant (Fig.1B) si elle est plus lourde.

Le processus chromatographique, c'est-à-dire le partage des molécules devant être purifiées entre les deux phases liquides, a lieu dans chaque cellule, et le transfert de masse est favorisé par une bonne dispersion de la phase mobile arrivant du canal dans chaque
10 cellule.

Pour obtenir une meilleure séparation, il est possible par exemple, comme il est décrit dans la demande de brevet FR-03/08.076, d'injecter la charge en un point intermédiaire de la chaîne de cellules constitutives de la colonne, et de réaliser des cycles alternés de deux phases, avec une première phase durant un premier intervalle de temps où
15 l'on injecte du solvant plus léger par une première extrémité du dispositif et l'on recueille un premier composant à une deuxième extrémité du dispositif, et une deuxième phase durant un deuxième intervalle de temps où l'on injecte du solvant plus lourd par la deuxième extrémité du dispositif et l'on recueille un deuxième constituant à la première extrémité. On ajuste les durées respectives de la première et de la deuxième phase et/ou les
20 débits d'injection du solvant plus léger et du solvant plus lourd en fonction des constituants du mélange, de manière à obtenir une séparation optimale.

Quelle que soit sa forme, chaque cellule CPC peut être caractérisée (Fig.2A) par sa longueur L , mesurée dans une direction radiale (ou proche d'une direction radiale), par sa largeur, l , mesurée dans une direction normale à (ou proche de) la direction radiale, ces
25 deux premières grandeurs étant mesurées dans un plan normal à l'axe de rotation Ω , et par l'épaisseur, e mesurée selon une direction parallèle à (ou proche de) l'axe de rotation.

On vérifie facilement que le choix de ces trois dimensions pour un volume donné de cellule, a une grande incidence sur l'efficacité de la séparation obtenue. Le problème de choisir le bon dimensionnement des cellules se pose lorsque l'on veut concevoir un
30 système de séparation efficace mais aussi lorsque l'on veut en modifier la taille pour passer

d'une installation de type analytique à une installation de type industriel ou réciproquement tout en conservant la même efficacité.

La méthode selon l'invention

La méthode selon l'invention a pour objet le dimensionnement des cellules d'une
5 colonne de chromatographie liquide-liquide centrifuge comprenant un réseau de cellules
tridimensionnelles interconnectées en série et communiquant avec des moyens de
circulation de phases liquides, les cellules étant réparties à la périphérie d'au moins un
disque entraîné en rotation, deux dimensions des cellules étant orientées dans un plan
sensiblement normal à (ou proche de) l'axe de rotation du disque. Pour une plus grande
10 efficacité et un meilleur rendement, on choisit la troisième dimension (e) qui est dirigée
selon une direction sensiblement parallèle à (ou proche de) l'axe de rotation, de façon
qu'elle soit au moins égale à l'une des deux autres dimensions (L, l), et de préférence plus
grande.

Pour augmenter l'échelle des appareils de chromatographie (par exemple pour passer
15 d'un appareil de chromatographie analytique à un appareil industriel), on augmente de
préférence la taille des cellules en augmentant essentiellement leur troisième dimension (e)
et en complément, si nécessaire, les deux autres dimensions (L, l).

Pour diminuer au contraire l'échelle des appareils de chromatographie (passer d'un
appareil de chromatographie industriel à un appareil analytique), on diminue de préférence
20 la taille des cellules en diminuant essentiellement leur troisième dimension (e) et en
complément si nécessaire la première et la deuxième dimensions (L, l), pour conserver la
troisième dimension (e) au moins égale à l'une des deux autres dimensions (L, l).

Comme on le verra plus en détail dans la suite de la description, cette règle de
dimensionnement permet d'augmenter l'efficacité et la productivité des appareils de
25 chromatographie.

Présentation succincte des figures

Les caractéristiques et avantages de la méthode apparaîtront plus clairement à la
lecture de la description ci-après d'un exemple non limitatif de réalisation, en se
référant aux dessins annexés où :

30 - les figures 1A, 1B montrent un schéma de principe d'un appareil de séparation
de type CPC comprenant plusieurs cellules interconnectées associées à des moyens de

circulation de fluides, qui est soumis à une accélération g , dans le cas où la phase mobile circule dans le mode dit ascendant (Fig.1A) et dans le cas où la phase mobile circule dans le mode dit descendant (Fig.1B), selon qu'elle est plus légère ou plus lourde que la phase stationnaire ;

5 - les figures 2A, 2B montrent deux exemples de cellules de tailles différentes avec des dimensions non homothétiques ;

 - la figure 3 montre un exemple de disque avec des cellules creusées dans son épaisseur ; et

 - la figure 4 montre schématiquement une disposition des cellules tout autour
10 d'un disque.

Description détaillée

On a vérifié qu'un film de phase mobile introduit en haut de la cellule a une trajectoire et un comportement étroitement liés aux trois dimensions L , l et e . L'orientation (Figure 2) du vecteur accélération de Coriolis, Γ_{cor} , qui a une grande importance dans
15 l'évolution des régimes d'écoulement dans les cellules, différencie fondamentalement les dimensions l et e puisqu'il est orienté dans la direction de l et pas du tout dans la direction de e .

Il ressort des études que, vu les emplacements des entrées connectant chaque cellule aux canaux qui la lient aux cellules suivante et précédente, une variation des trois
20 grandeurs L , l et e a une répercussion très différente sur les caractéristiques hydrodynamiques de l'écoulement dans la cellule.

La nature des écoulements (type film oscillant ou spray) est très fortement corrélée à la vitesse linéaire d'entrée, Ve , de la phase mobile dans la cellule, laquelle est proportionnelle à la racine cubique du rapport débit volumique / épaisseur e ; ce paramètre
25 (Ve) est indépendant de L et l , et impute à e un rôle fondamental qui n'a jamais été décrit jusqu'ici. Il faut donc privilégier des profils de cellule qui permettent, en provoquant l'apparition d'écoulements dispersés, de travailler à des débits importants tout en augmentant l'efficacité et la productivité d'un instrument de CPC (temps d'analyse plus courts, et/ou rendements horaires plus élevés).

30 Des études détaillées ont permis de montrer :

a) qu'un accroissement de l'épaisseur e important au regard des variations possibles de L et de l aura des conséquences favorables sur les écoulements, tout en permettant de donner à la cellule une dimension conforme selon les usages à l'échelle préparative ou industrielle ; et

- 5 b) que l'épaisseur e doit être de préférence supérieure ou au moins égale à toutes les autres dimensions de la cellule.

On a vérifié qu'un système de séparation avec des cellules ainsi conformées privilégiant l'épaisseur e est bien plus efficace (au sens chromatographique) que les cellules où les deux dimensions L et l sont plus grandes, ce qui est le cas dans les systèmes
10 existant sur le marché.

Le comportement hydrodynamique des fluides présents dans une colonne de chromatographie de partition centrifuge (CPC) est intimement lié, on l'a vu, à la conformation des cellules. Aussi, le changement de la taille des cellules (leur agrandissement pour une utilisation à l'échelle industrielle ou leur rapetissement au
15 contraire pour une utilisation analytique) par une simple homothétie ne donne pas de bons résultats.

De ce fait, si l'on doit, pour les applications industrielles, agrandir la taille des cellules de CPC (cellule dite analytique de la Fig.2A par exemple), quelle que soit leur forme, il faut essentiellement accroître leur épaisseur e , et accessoirement augmenter leur
20 longueur L et/ ou leur largeur l (cellule dite préparative de la Fig.2B).

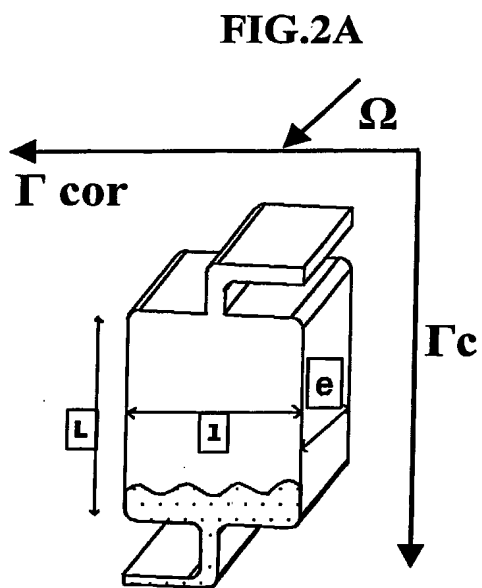
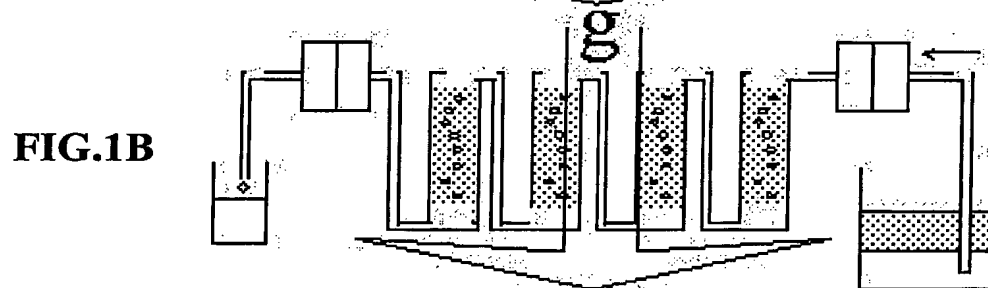
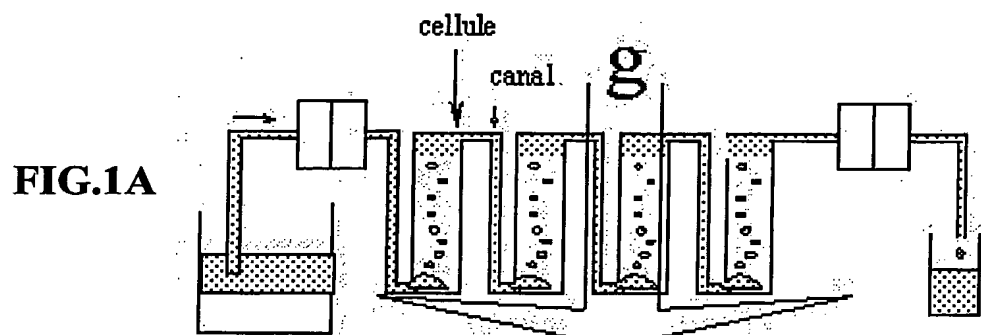
A titre d'exemple non limitatif, on peut choisir des épaisseurs e au moins deux fois plus grande que les deux autres dimensions.

REVENDICATIONS

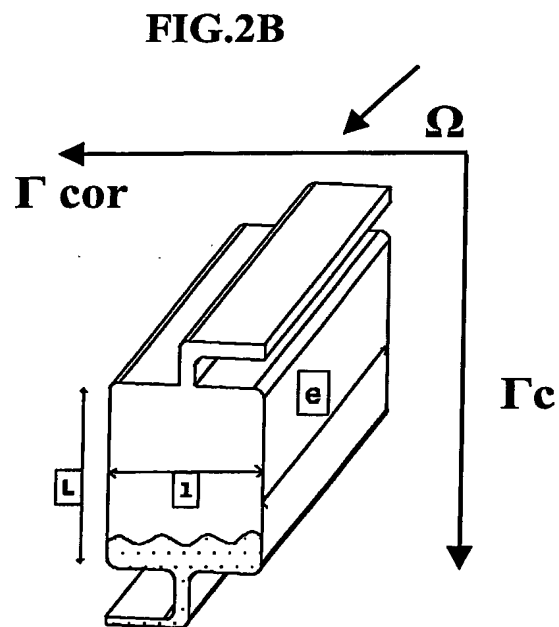
1) Méthode pour dimensionner les cellules d'appareils de chromatographie liquide-liquide centrifuge comprenant un réseau de cellules tridimensionnelles interconnectées en série communiquant avec des moyens de circulation de liquides, les cellules étant réparties à la périphérie d'au moins un disque entraîné en rotation, une première et une deuxième dimensions (L, l) des cellules étant orientées dans un plan sensiblement normal à l'axe de rotation (Ω) du disque, caractérisée en ce que l'on choisit la troisième dimension (e) qui est dirigée selon une direction sensiblement parallèle à l'axe de rotation, de façon qu'elle soit au moins égale à l'une des deux autres dimensions (L, l).

2) Méthode selon la revendication 1, dans laquelle pour augmenter l'échelle des appareils de chromatographie, on modifie la taille des cellules en augmentant essentiellement leur troisième dimension (e) et en complément si nécessaire, les deux autres dimensions (L, l).

3) Méthode selon la revendication 1, dans laquelle pour diminuer l'échelle des appareils de chromatographie, on modifie la taille des cellules en diminuant essentiellement leur troisième dimension (e) et en complément si nécessaire la première et la deuxième dimensions (L, l), pour conserver la troisième dimension (e) au moins égale à l'une des deux autres dimensions (L, l).



Cellule analytique



Cellule préparative

FIG.3

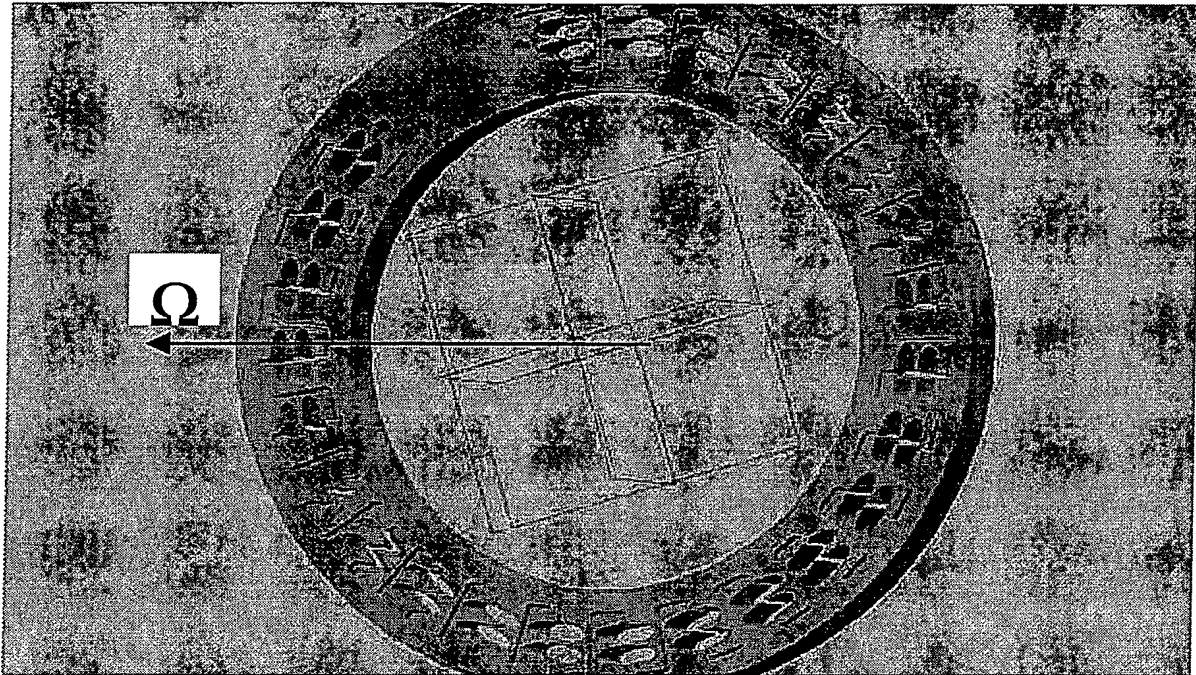
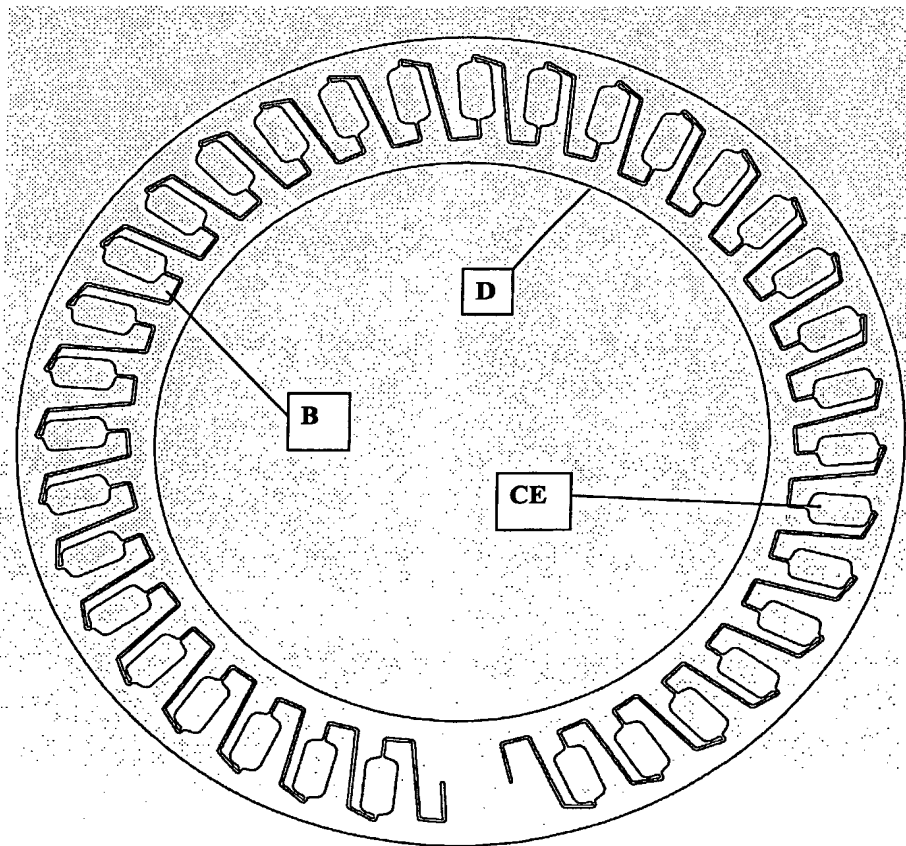


FIG.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/FR2005/000652

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G01N30/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 G01N B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 877 523 A (NUNOGAKI YOSHIKI) 31 October 1989 (1989-10-31) cited in the application abstract column 1, line 10 - line 18 column 4, line 26 - line 65 figures 1,2	1
X	MURAYAMA ET AL: "A new centrifugal counter-current chromatograph and its application" JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY, vol. 239, 30 April 1982 (1982-04-30), pages 643-649, XP002336797 ELSEVIER figure 3	1

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 August 2005

Date of mailing of the international search report

23/08/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bravin, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Application No
PCT/FR2005/000652

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MARCHAL ET AL: "Influence of flow patterns on chromatographic efficiency in centrifugal partition chromatography" JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A, vol. 869, 11 February 2000 (2000-02-11), page 339-352, XP002336798 ELSEVIER	1
Y	abstract page 341, paragraph 2.1 figures 1,2,4	2,3
Y	----- ANONYMOUS: "GEPEA Résultats 2001" INTERNET ARTICLE, 'Online!' 2 March 2003 (2003-03-02), pages 1-7, XP002336799 Retrieved from the Internet: URL:http://web.archive.org/web/20030302075258/http://www.sciences.univ-nantes.fr/physique/recherche/GEPEA/mel_reac.html> 'retrieved on 2005-07-19! page 3, last paragraph - page 5, line 25 -----	2,3
A	US 6 537 452 B1 (DE LA POYPE FRANCOIS ET AL) 25 March 2003 (2003-03-25) abstract figures 1-8 -----	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte il Application No
PCT/FR2005/000652

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4877523	A	31-10-1989	US 4968428 A	06-11-1990
US 6537452	B1	25-03-2003	FR 2791578 A1	06-10-2000
			AU 3664800 A	16-10-2000
			CA 2368514 A1	05-10-2000
			EP 1166100 A1	02-01-2002
			WO 0058722 A1	05-10-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der internationale No
PCT/FR2005/000652

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 G01N30/42

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 G01N B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 877 523 A (NUNOGAKI YOSHIAKI) 31 octobre 1989 (1989-10-31) cité dans la demande abrégé colonne 1, ligne 10 - ligne 18 colonne 4, ligne 26 - ligne 65 figures 1,2	1
X	MURAYAMA ET AL: "A new centrifugal counter-current chromatograph and its application" JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY, vol. 239, 30 avril 1982 (1982-04-30), pages 643-649, XP002336797 ELSEVIER figure 3	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 août 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/08/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bravin, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: internationale No
PCT/FR2005/000652

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	MARCHAL ET AL: "Influence of flow patterns on chromatographic efficiency in centrifugal partition chromatography" JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A, vol. 869, 11 février 2000 (2000-02-11), page 339-352, XP002336798 ELSEVIER	1
Y	abrégé page 341, alinéa 2.1 figures 1,2,4	2,3
Y	----- ANONYMOUS: "GEPEA Résultats 2001" INTERNET ARTICLE, 'Online! 2 mars 2003 (2003-03-02), pages 1-7, XP002336799 Extrait de l'Internet: URL:http://web.archive.org/web/20030302075258/http://www.sciences.univ-nantes.fr/physique/recherche/GEPEA/mel_reac.html> 'extrait le 2005-07-19! page 3, dernier alinéa - page 5, ligne 25 -----	2,3
A	US 6 537 452 B1 (DE LA POYPE FRANCOIS ET AL) 25 mars 2003 (2003-03-25) abrégé figures 1-8 -----	1-3

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der
Internationale No
PCT/FR2005/000652

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4877523 A	31-10-1989	US 4968428 A	06-11-1990
US 6537452 B1	25-03-2003	FR 2791578 A1	06-10-2000
		AU 3664800 A	16-10-2000
		CA 2368514 A1	05-10-2000
		EP 1166100 A1	02-01-2002
		WO 0058722 A1	05-10-2000